

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195518

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-372466

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.12.1998

(72)Inventor : SAKURAI KATSUYUKI

ISOZAKI YOSHIYUKI

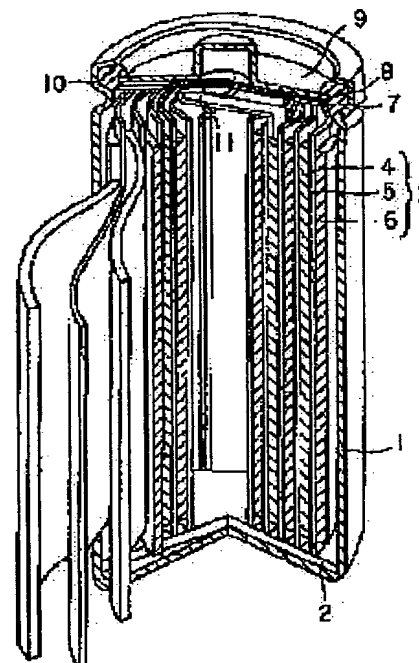
HASEBE HIROYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery that is excellent in adhesion between a collector and an active material layer and also excellent in a cycle life characteristic.

SOLUTION: In relation to a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with, as battery element parts, a positive electrode 4 composed by supporting a mixture of a positive electrode active material and a binder on a collector, a negative electrode 6 composed by supporting a mixture of a negative electrode active material and a binder on a collector, and a nonaqueous electrolyte, the feature of this battery is that the carbon material of the negative electrode active material constituting the negative electrode 6 is formed of a mixture of a carbon fiber material (A) and a carbonaceous material (B), and the negative electrode binder contains at least an acrylic rubbery copolymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195518

(P2000-195518A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000. 7. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-372466

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 櫻井 勝之

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 五十崎 義之

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

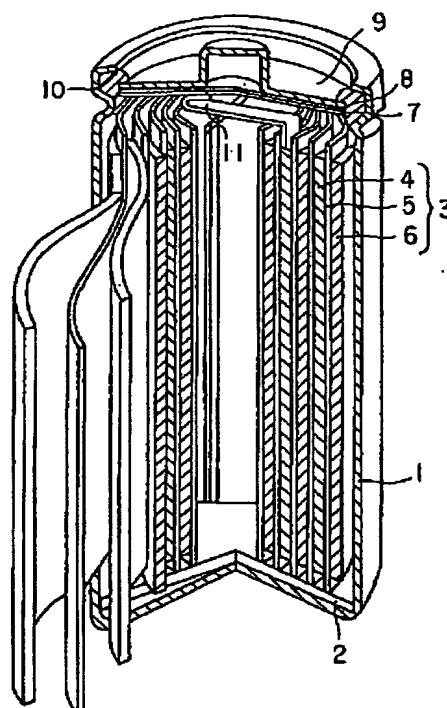
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 集電体と活物質層との密着性にも優れ、サイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質およびバインダーの混合物を集電体に担持させてなる正極4と、集電体に負極活物質およびバインダーの混合物を担持させてなる負極6と、非水電解液とを電池要素部として具備する非水電解液二次電池において、負極6を構成する負極活物質の炭素材料が炭素繊維材料 (A) と炭素質材料 (B) の混合物で構成され、前記負極バインダーが、少なくともアクリル系ゴム質共重合体を含むことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質およびバインダーの混合物を集電体に担持させてなる正極と、集電体に負極活物質およびバインダーの混合物を担持させてなる負極と、非水電解液とを電池要素部として具備する非水電解液二次電池において、負極を構成する負極活物質の炭素材料が炭素繊維材料（A）と炭素質材料（B）の混合物で構成され、前記負極バインダーが、少なくともアクリル系ゴム質共重合体を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 該負極バインダーがアクリル系ゴム質共重合体とフッ化ビニリデン系共重合体の混合物からなり、該フッ化ビニリデン系共重合体が50重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 該負極活物質炭素材料の炭素繊維材料（A）と炭素質材料（B）の混合物のうち、炭素質材料（B）が50重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 該負極の活物質充填密度1.3g/cm³以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項2に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電解液を用いる非水電解液二次電池に係わるものであり、特に炭素質材料を負極活物質として用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やVTRなどの電子機器の小型化と需要の増大に伴い、これら電子機器の電源である二次電池に対する高容量化が要求されている。また、自動車からの排ガスによる大気汚染が社会問題となっており、電気自動車用電源として軽量で高性能な二次電池を用いることが期待されている。

【0003】かかる二次電池としては、LiCoO₂正極を炭素負極と組み合わせた非水電解液二次電池が開発され、現在多量に使用されている。

【0004】高容量の非水溶媒二次電池を実現するには、活物質の高容量化と電極の高密度充填化が必要である。

【0005】前記非水溶媒二次電池用の電極は、結着剤を有機溶媒に分散させた溶液に活物質を加え、分散混合して得られるスラリーを集電体上に塗布、乾燥後、圧延して薄板状することにより作製される。

【0006】上記電極の構成において、結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。これら結

着剤のうち、ポリフッ化ビニリデンフッ素樹脂はある程度の電解液に対する耐溶解性、保液性、及びイオン伝導性、電極反応によって生ずる活性種への耐性があり、前記非水溶媒二次電池用電極の結着剤として広く使用されている。

【0007】ところが、上記電極の構成において、例えばポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂を使用した場合、負極の場合において、作製される電極が比較的硬く、活物質層と集電体との接着性が十分ではないため、電池捲回時におけるひび割れ、活物質の脱落等を生じ易い。ひび割れ発生や活物質の脱落などは、電池エネルギー密度の向上などの支障となるだけでなく、電極間のショート発生の確率を高めたり、電池のサイクル低下の原因となる。前記説明のうち活物質層と集電体との接着性が不十分なのは、PVDFが比較的少ない添加量の場合であるが、電極の高密度化、高容量化には、PVDFの添加量の電極にしめる割合はできるだけ少ない方がよい。つまり、PVDFの場合、ある程度添加量を多くすると集電体との接着性は向上するが、電極が硬くなり、かつ電極に占める割合が多くなり、電極の高密度化、高容量化には問題である。

【0008】さらに上記ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデンを基本構造とする共重合体などのフッ素樹脂は、電極の製造、作業環境コスト面などに問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記負極の構成において、たとえば結着剤としてポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂を使用し、高容量化、高密度化を目的として前記結着剤の添加量を少なくすると、負極活物質層と集電体との接着性がよくなく、電極が硬く、捲回などしたときにひび割れを生じ易く、また、活物質の脱落などを起こし易い。この電極の活物質層の剥離、かけおち、ひび割れなどは、電池エネルギー密度の向上などの支障となるだけでなく、電極間のショート発生の確率を高めたり、電池のサイクル寿命特性が低下してしまう。

【0010】本発明は、上記事情に対処してなされたもので、サイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】正極活物質およびバインダーの混合物を集電体に担持させてなる正極と、集電体に負極活物質およびバインダーの混合物を担持させてなる負極と、非水電解液とを電池要素部として具備する非水電解液二次電池において、負極を構成する負極活物質の炭素材料が炭素繊維材料（A）と炭素質材料（B）の混合物で構成され、前記負極バインダーが、アクリル系共重合体であることを特徴とする非水電解液二次電池である。

【0012】前記負極活物質の炭素材料を炭素繊維材料（A）と炭素質材料（B）の混合物と規定したのは、次

の理由に基づいている。炭素繊維材料(A)のみを用いたとき、活物質間の導電ネットワークが十分ではないため、炭素質材料(B)で炭素繊維材料(A)間の隙間を埋めて、炭素繊維材料間のマクロ的な導電ネットワーク形成させる。また、炭素繊維材料(A)間の隙間に炭素質材料(B)を入れ込むことにより、容量アップをはかることができる。また、電極の高充填密度化もはかることができる。

【0013】また、炭素繊維材料(A)の隙間に炭素質材料(B)が入ることにより、炭素繊維材料(A)間の結着性を向上させることができる。

【0014】つまり、炭素質材料(B)を添加することにより、炭素繊維材料(A)間の導電性、接触性等が向上し、高容量化、高密度化等をはかることができる。また、炭素質材料を添加することにより炭素質材料

(B)、例えば黒鉛粉末等の自己潤滑的な性質から電極のプレスが容易になり、炭素繊維材料(A)が動き易くなり、充填密度があげられやすいのでより望ましくなる。

【0015】また、前記アクリル系共重合体からなる結着剤は、電解液に長期間浸漬してもほとんど膨潤せず、また、電極に柔軟性があり、少量添加で集電体との密着性にも優れるため、本発明のような構成のリチウム二次電池とすることにより、サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【0016】前記炭素繊維材料(A)としては、平均繊維長さ10~100 μ m、平均繊維径1~20 μ m、アスペクト比(繊維長さ/繊維径)2~10で比表面積0.1~5m²/gであることが好ましい。また、X線回折法による(101)回折ピークP101と(100)回折ピークP110のピーク強度比(P101/P100)が1.2以上であることが好ましい。さらに、d002が0.3354~0.3370nm、より好ましくは0.3354~0.3359nm、L_aが60nm以上、L_cが40nm以上であることが好ましい。さらに、空気中の示差熱分析による発熱ピークが800℃以上であることが好ましい。例えば、炭素繊維状粉末としてメソフェーズピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、フェノール樹脂、ポリイミドを用いた炭素質材料、気相成長炭素体の炭素化物等が挙げられる。

【0017】前記炭素質材料(B)としては、形状が球状、薄片状または粒状の炭素粉末で、前記炭素繊維材料(A)に平均粒径が小さいことが好ましい。例えば平均粒径が5~30 μ mの炭素化物または黒鉛化物であることが好ましい。前記炭素化物または黒鉛化物は、d002がそれぞれ0.3354nm以上、0.370nm未満であるものが好ましい。さらに、X線回折法による(101)回折ピークP101と(100)回折ピークP110のピーク強度比(P101/P100)が1.2以上であることが好ましい。さらに、空気中の示差熱

分析による発熱ピークが800℃以上であることが好ましい。例えば、具体的にはメソフェーズ小球体、コークス、気相成長炭素体の炭素化物、黒鉛化物、人造黒鉛または天然黒鉛等の粉末であることが好ましい。

【0018】前記結着剤としてのアクリル系ゴム質共重合体は、芳香族ビニル共役ジエン系共重合体、もしくはエチレン性ニトリル化合物共役ジエン系共重合体等のゴム質共重合体に、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸アルキルエステルを原料モノマーとして共重合させてなるものである。

【0019】他の不飽和カルボン酸としては、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノブチル、イタドン酸モノオクチルなどが挙げられる。また、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物を用いても良い。

【0020】前記不飽和カルボン酸のアルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸プロピレングリコール、アクリル酸アミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸tert-ブチルアミノエチル等が挙げられる。

【0021】前記芳香族ビニル共役ジエン系共重合体は、芳香族ビニル化合物と共役ジエン系化合物を原料モノマーとして共重合させてなるものである。

【0022】かかる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ターブチルトルエン等が挙げられる。

【0023】前記共役ジエン系化合物としては、ブタジエン、ピペリレン等を挙げるができる。

【0024】前記エチレン性ニトリル化合物共役ジエン系共重合体は、エチレン性ニトリル化合物と共役ジエン系化合物を原料モノマーとして共重合させてなるものである。

【0025】かかるエチレン性ニトリル化合物としては、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、アリルニトリル等が挙げられる。

【0026】また、前記アクリル系ゴム質共重合体を分散させる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)等の極性溶媒が使用される。この場合、前記ゴム質共重合体にニトリル基を有するものを共重合させることにより極性を

付与させた極性ゴム質共重合体を用いると、前記極性溶媒に分散しやすくなるため好ましい。

【0027】前記ニトリル基を有する化合物としては、(メタ) アクリロニトリル、クロトンニトリル、アリルニトリル等が挙げられる。

【0028】前記結着剤としてのアクリル系共重合体の含有量は、負極活物質である炭素繊維材料(A)と炭素質材料(B)の混合物の重量に対して10重量%以下に規定されるが、好ましくは負極活物質重量に対して5重量%以下である。

【0029】更に前記負極バインダーがアクリル系共重合体とフッ化ビニリデン系共重合体の混合物からなり、前記バインダーにおいてフッ化ビニリデン系共重合体が50重量%以下であることが好ましい。負極バインダーがアクリル系共重合体とフッ化ビニリデン系共重合体の混合物の場合、アクリル系共重合体は集電体と活物質との接着性を維持し、フッ化ビニリデン系共重合体は電解液の保液性が良いという性質がある。よって、両方の性質を取り入れることによりサイクル特性に優れた電池を提供することができる。前記バインダーにおいてフッ化ビニリデン系共重合体が50重量%以上では電極の膨潤が大きくなり、活物質層の接着性も低下し、サイクル特性が低下する。一方、フッ化ビニリデン系共重合体が50重量%未満では電極の保液性がある程度あり、活物質層の接着性も十分えられるため、サイクル特性に優れている。前記負極活物質炭素材料の炭素繊維材料(A)と炭素質材料(B)の混合物のうち、炭素質材料(B)が50重量%以下であることが好ましい。

【0030】炭素繊維材料(A)と炭素質材料(B)の混合物のうち、炭素質材料(B)が50重量%以下が好ましい。理由として以下のことがあげられる。炭素質材料(B)を50重量%以上にすると、炭素繊維材料の特性が十分にひき出されなくなる。レート特性、サイクル特性がわるくなる。また、比表面積の大きい、炭素質材料(B)例えば黒鉛を用いると電極ペーストの作製が非常に困難になり、固形分比率の低下、バインダー量の消費が顕著になる。一方、50重量%未満では炭素質材料の特性が十分にひき出され、炭素繊維材料(A)単独よりはレート特性、サイクル特性が良好になる。また、比表面積の大きい、炭素質材料(B)例えば黒鉛を50重量%未満にすることにより、電極ペーストの作製が容易になる。

【0031】負極の活物質充填密度 1.3 g/cm^3 以上であることを特徴とする。

【0032】負極の活物質充填密度 1.3 g/cm^3 以上にすることにより、炭素繊維材料(A)と炭素質材料との接触がよくなり、炭素材料間のネットワークがよくなり、電極の利用率が向上する。また、活物質間の結着性が向上する。また、活物質が集電体にくっつくことにより、集電体と活物質層の接着性が向上する。さらに、

電極の屈曲性も向上する。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液二次電池(例えば円筒型非水電解液二次電池)を、図1を参照して説明する。

【0034】例えば軟鋼からなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5および負極6をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻き状に捲回した構造になっている。前記セパレータ5は、例えば不織布、ポリプロピレン微多孔フィルム、ポリエチレン微多孔フィルム、ポリエチレン-ポリプロピレン微多孔積層フィルムから形成される。

【0035】前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部に孔が開いたPTC素子7、前記PTC素子7下に配置された安全弁8及び前記安全弁8に配置された帽子形状の正極端子9は、前記容器1の上部開口部に絶縁ガスケット10を介してかしめ固定されている。なお、前記正極端子9には、ガス抜き孔(図示しない)が開口されている。正極リード11の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0036】次に、前記正極4、前記負極6および電解液を具体的に説明する。

【0037】a) 正極4

前記正極4は、例えば正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に分散させて得られる正極材ペーストを集電体に片側、もしくは両面に所望する大きさより大きな面積に、連続もしくは所望する長さで未塗布部分との交互に塗布し、乾燥して薄板状にしたものを所望する大きさに裁断することにより作製する。

【0038】前記正極活物質としては、リチウム複合金属酸化物を使用することができる。具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などが用いられる。前記結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-6フッ化プロピレンの3元共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレンの共重合体、あるいは他のフッ素系のモノマーとフッ化ビニリデンを共重合体させたものを挙げることができる。かかる他のフッ素系モノマーとフッ化ビニリデンとの共重合体としては、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデンの共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)-フッ化ビニリデンの3元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン(FEP)-フッ化ビニリデンの3元共重合体、

テトラフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデンの共重合体、クロロトリフルオロエチレン-フッ化ビニリデンの共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデンの3元共重合体、フッ化ビニル-フッ化ビニリデンの共重合体を挙げることができる。前記結着剤は、これらを単独で使用しても良い。

【0039】前記結着剤を分散させるための有機溶媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル等が使用される。

【0040】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等を挙げることができる。

【0041】前記結着剤の配合量は、前記活物質と前記結着剤を合わせて100重量部（前記導電剤を含む場合には導電剤も合わせて100重量部）に対して2重量%～8重量%の範囲にすることが好ましい。

【0042】前記導電剤の配合量は、前記活物質100重量部に対して1重量%～15重量%の範囲にすることが好ましい。

【0043】前記有機溶媒の配合量は、前記活物質と前記結着剤を合わせて100重量部（前記導電剤を含む場合には導電剤も合わせて100重量部）に対して65重量%～150重量%の範囲にすることが好ましい。

【0044】上記分散装置としては、ボールミル、ビーズミル、ディゾルバー、サンドグラインダー、ロールミル等が採用される。

【0045】前記集電体としては、例えば厚さ10～40μmのアルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔等を挙げることができる。

【0046】b) 負極6

（前記負極6は、例えばリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物またはカルコゲン化合物を含むもの、軽金属等からなる。中でもリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物またはカルコゲン化合物を含む負極は、前記二次電池のサイクル寿命などの電池特性が向上するために好ましい。

【0047】前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物としては、例えばコークス、炭素繊維、熱分解気相炭素物、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維またはメソフェーズ球状カーボンの焼成体などを挙げることができる。中でも、2500℃以上で黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維を用いると電極容量が高くなるため好ましい。）前記リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物としては、二硫化チタン（TiS₂）、二硫化モリブデン（MoS₂）、セレン化ニオブ（NbSe₂）などを挙げることができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、前記二次電池の電圧は降下するものの前記負極の容量が増加するた

め、前記二次電池の容量が向上される。更に、前記負極はリチウムイオンの拡散速度が大きいいため、前記二次電池の急速充放電性能が向上される。

【0048】前記軽金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などを挙げることができる。

【0049】前記負極（例えば炭素材からなる負極）は、具体的には前記炭素材、導電剤および結着剤を適当な溶媒に分散させて得られる負極材ペーストを集電体に片側、もしくは両面に所望する大きさより大きな面積に、連続もしくは所望する長さで未塗布部分との交互に塗布し、乾燥して薄板状にしたものを所望する大きさに裁断することにより作製する。

【0050】前記負極材料、結着剤の配合割合は、負極材料80～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記炭素材は負極6を作製した状態で、片面当たりの塗布量として50～200g/m²の範囲にすることが好ましい。

【0051】前記集電体としては、例えば銅箔、ニッケル箔等を用いることができるが、電気化学的な安定性および捲回時の柔軟性等を考慮すると、銅箔がもっとも好ましい。このときの箔の厚さとしては、8μm以上20μm以下であることが好ましい。

【0052】c) 電解液

前記電解液は非水溶媒に電解質を溶解した組成を有する。

【0053】前記非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などの環状カーボネート、例えばジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネート、1,2-ジメトキシエタン（DME）、ジエトキシエタン（DEE）などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン（THF）や2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）などの環状エーテルやクラウンエーテル、γ-ブチロラクトン（γ-BL）などの脂肪酸エステル、アセトニトリル（AN）などの窒素化合物、スルホラン（SL）やジメチルスルホキシド（DMSO）などの硫黄化合物などから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0054】中でも、EC、PC、γ-BLから選ばれる少なくとも1種からなるものや、EC、PC、γ-BLから選ばれる少なくとも1種とDMC、MEC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHF、ANから選ばれる少なくとも1種とからなる混合溶媒を用いることが望ましい。また、負極に前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むものを用いる場合に、前記負極を備えた二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、ECとPCとγ-BL、ECとPCとMEC、ECとPCとDEC、ECとPCとDEE、ECとAN、

ECとMEC、PCとDMC、PCとDEC、またはECとDECからなる混合溶媒を用いることが望ましい。

【0055】前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、四塩化アルミニウムリチウム(LiAlCl₄)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]などのリチウム塩を挙げることができる。中でもLiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂を用いると、導電性や安全性が向上されるために好まし

い。

【0056】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5モル/L～2.0モル/Lの範囲にすることが好ましい。

【0057】以上説明の通り、本発明に係る非水電解液二次電池によれば、負極において、前記アクリル系ゴム質共重合体からなる結着剤を用いることにより、集電体と活物質層との密着性にも優れ、サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

(実施例)以下に、本発明の実施例について表1、表2および表3により具体的に説明する。

【表1】

【表2】

	炭素繊維材料(A)(重量%比率)	炭素質材料(B)(重量%比率)	アクリル系ゴム質共重合体(重量%比率)	ポリフッ化ビニリデン(重量%比率)	充填密度(g/cm ³)
実施例1	90	10	3	0	1.4
実施例2	90	10	4	0	1.4
実施例3	90	10	3	0	1.4
実施例4	90	10	3	0	1.4
実施例5	90	10	3	1	1.4
実施例6	90	10	3	2	1.4
実施例7	80	20	4	0	1.4
実施例8	60	40	4	0	1.4
実施例9	80	20	3	1	1.4
実施例10	60	40	3	1	1.4
実施例11	90	10	3	1	1.4
実施例12	90	10	3	0	1.6
実施例13	90	10	3	1	1.6
比較例1	90	10	0	3	1.4
比較例2	90	10	0	5	1.4
比較例3	90	10	0	3	1.4
比較例4	90	10	2	3	1.4
比較例5	90	10	2	4	1.4
比較例6	40	60	4	0	1.4
比較例7	20	80	4	0	1.4
比較例8	40	60	3	1	1.4
比較例9	20	80	3	1	1.4
比較例10	90	10	3	0	1.2
比較例11	90	10	3	1	1.2

	剥離強度(gf/2cm)
実施例1	46
実施例2	47
実施例3	40
実施例4	47
実施例5	48
実施例6	52
実施例7	40
実施例8	36
実施例9	44
実施例10	38
実施例11	50
実施例12	40
実施例13	42
比較例1	6
比較例2	8
比較例3	12
比較例4	15
比較例5	12
比較例6	13
比較例7	10
比較例8	14
比較例9	15
比較例10	22
比較例11	20

【表3】

	500サイクル後 容量維持率(%)
実施例1	86
実施例2	88
実施例3	84
実施例4	88
実施例5	89
実施例6	91
実施例7	84
実施例8	82
実施例9	85
実施例10	83
実施例11	90
実施例12	83
実施例13	84
比較例1	52
比較例2	55
比較例3	58
比較例4	61
比較例5	58
比較例6	59
比較例7	56
比較例8	60
比較例9	61
比較例10	66
比較例11	65

実施例1

LiCoO₂粉末100重量部と、平均粒径50nmのアセチレンブラック2量部および平均粒径1μmの鱗片状黒鉛（人造黒鉛）3重量部とをミキサで混合して得た混合物を、結着剤であるポリフッ化ビニリデン5重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させて正極ペーストを作製した。そこで、これを集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、圧延して実施例1に係る正極を作製した。

【0058】一方、メソフェーズピッチを原料としたメソフェーズピッチ炭素繊維を黒鉛化することによりメソフェーズピッチ系炭素繊維を製造した。

【0059】つづいて、メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、天然黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系共重合体3重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い充填密度1.4g/cm³

の負極を作製した。

【0060】前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【0061】電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）の混合溶媒（混合体積比1：2）に、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1M溶解したものを使用し、前記電極群および前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0062】実施例2

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、天然黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体4重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0063】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0064】実施例3

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0065】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、コークス10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度が1.4g/cm³の負極を作製した。

【0066】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0067】実施例4

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0068】メソフェーズピッチ系炭素繊維80重量部に対し、天然黒鉛20重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系共重合体3重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0069】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0070】実施例5

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0071】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、人造黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0072】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0073】実施例6

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、人造黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン2重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0074】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0075】実施例7

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0076】メソフェーズピッチ系炭素繊維80重量部に対し、人造黒鉛20重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体4重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0077】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0078】実施例8

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0079】メソフェーズピッチ系炭素繊維60重量部に対し、人造黒鉛40重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体4重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0080】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0081】実施例9

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0082】メソフェーズピッチ系炭素繊維80重量部に対し、人造黒鉛20重量部、炭素材料粉末100重

量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0083】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0084】実施例10

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0085】メソフェーズピッチ系炭素繊維60重量部に対し、人造黒鉛40重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0086】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0087】実施例11

メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、人造黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とフッ化ビニリデンの二つのフッ素をそれぞれカルボキシル基で置換し、無水物としたモノマー1重量%をフッ化ビニリデンとともに重合させた変性ポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0088】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0089】実施例12

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0090】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、天然黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系共重合体3重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い充填密度1.6g/cm³の負極を作製した。

【0091】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0092】実施例13

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0093】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、人造黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重

量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.6g/cm³の負極を作製した。

【0094】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。負極充填密度は1.6g/cm³である。

【0095】比較例1

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0096】メソフェーズピッチ系炭素繊維100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン3重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0097】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0098】比較例2

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0099】メソフェーズピッチ系炭素繊維100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン5重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0100】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。負極充填密度は1.4g/cm³である。

【0101】比較例3

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0102】メソフェーズピッチ系炭素繊維100重量部に対し、結着剤であるフッ化ビニリデンの二つのフッ素をそれぞれカルボキシル基で置換し無水物としたモノマー1重量%をフッ化ビニリデンとともに重合させた変性ポリフッ化ビニリデンの3重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0103】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池（18650サイズ）を組み立てた。

【0104】比較例4

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0105】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、人造黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重

量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体2重量部とポリフッ化ビニリデン3重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0106】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0107】比較例5

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0108】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、人造黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体2重量部とポリフッ化ビニリデン4重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0109】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0110】比較例6

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0111】メソフェーズピッチ系炭素繊維40重量部に対し、人造黒鉛60重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体4重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0112】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0113】比較例7

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0114】メソフェーズピッチ系炭素繊維20重量部に対し、人造黒鉛80重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体4重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0115】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0116】比較例8

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0117】メソフェーズピッチ系炭素繊維40重量部に対し、人造黒鉛60重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチル

ピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0118】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0119】比較例9

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0120】メソフェーズピッチ系炭素繊維20重量部に対し、人造黒鉛80重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.4g/cm³の負極を作製した。

【0121】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0122】比較例10

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0123】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、天然黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体4重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.2g/cm³の負極を作製した。

【0124】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0125】比較例11

実施例1で使用したのと同じ正極を用いた。

【0126】メソフェーズピッチ系炭素繊維90重量部に対し、天然黒鉛10重量部、炭素材料粉末100重量部に対し、アクリル系ゴム質共重合体3重量部とポリフッ化ビニリデン1重量部からなる混合物をN-メチルピロリドンに分散させてペースト状にした後、集電体基板である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、充填密度1.2g/cm³の負極を作製した。

【0127】以下、実施例1と同様にして設計定格容量1600mAhの円筒形リチウムイオン二次電池(18650サイズ)を組み立てた。

【0128】まず、得られた各負極について、集電体との密着性を調べるため、引っ張り試験機を用いて剥離強度試験を行なった。試験片として、実施例1～13及び比較例1～11の各正極を2cm幅×5cm長に切り出し、塗布面をガラス面に両面テープで張り合わせ、一方の端を長辺方向に180度の角度に保ちながら一定の速度で剥離させ、その時の強度を密着強度として測定した。この結果を下記表1に示す。

【0129】この表より明らかなように、実施例1～13は、ポリフッ化ビニリデンを用いた比較例1～11に比べて密着強度が大きいことが確認できた。

【0130】次に実施例1～13および比較例1～11の各電池について、サイクル寿命試験を行った。充電は、20℃において充電電流800mAで4.2Vまで行った後、4.2Vの定電圧で保持し、計5時間行った。放電は、800mAの定電流で行い、放電終止電圧は2.7Vとした。充電、放電の後の休止時間はそれぞれ30分とした。このような充放電を繰り返し行い、各サイクル毎に放電容量を測定した。そして、500サイクル目の放電容量の1サイクル目の放電容量に対する容量維持率を表2に示す。

【0131】表2に示すように、結着剤としてアクリル系共重合体を用いた実施例1～13のリチウム二次電池は、サイクル寿命がいずれも500サイクルで容量維持率80%以上を示し、充放電サイクル特性に優れることがわかる。

【0132】一方、比較例1～11のリチウム二次電池は、実施例1～13に比べてサイクル寿命が短いことが確認できた。

【0133】なお、前述した実施例においては、円筒形非水電解液二次電池に適用した例を説明したが、有底矩形筒状の容器内に正極、負極、セパレータ及び非水電解

液が収納された構造の角形非水電解液二次電池にも同様に適用することができる。

【0134】

【発明の効果】以上説明の通り、本発明に係る非水電解液二次電池によれば、負極において、前記アクリル系ゴム質共重合体からなる結着剤を用いることにより、集電体と活物質層との密着性にも優れ、サイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

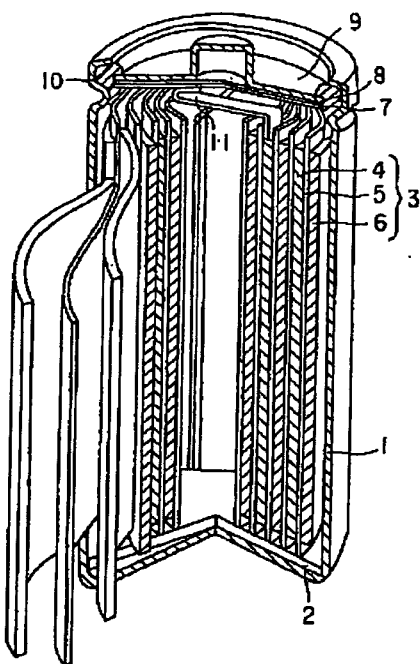
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる円筒形非水電解液二次電池を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1・・・容器、
- 2・・・絶縁体、
- 3・・・電極群、
- 4・・・正極、
- 5・・・セパレータ、
- 6・・・負極、
- 7・・・PTC素子、
- 8・・・安全弁、
- 9・・・正極端子、
- 10・・・絶縁ガスケット、
- 11・・・正極リード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷部 裕之
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

F ターム(参考) 5H003 AA04 BB01 BB11 BC01 BC02
BD04 BD05
5H014 AA02 EE02 EE08 HH01 HH08
5H029 AJ05 AK03 AL06 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ08
DJ15 DJ16 EJ14 HJ01 HJ08